



特許庁 (7,000円)

特 許 願 (2)

昭和 49 年 11 月 21 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 時計用外装部品  
2. 発明者 長野県諏訪市大和3丁目3番5号  
株式会社諏訪精工舎内  
谷 井 敏 夫

3. 特許出願人  
東京都中央区銀座4丁目3番4号  
(236) 株式会社 諏訪精工舎  
代表取締役 西 村 留 雄

4. 代理人  
〒150 東京都渋谷区神宮前2丁目6番8号  
(4604) 弁護士 最 上

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書

特許願書

(2) 委任状



1 通  
1 通  
1 通

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-59733

④ 公開日 昭51. (1976) 5.25

② 特願昭 49-133931

② 出願日 昭49. (1974) 11.21

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 7027 24

2116 42 2116 42

7128 42 2116 42

5748 24

⑤ 日本分類

12 A32

12 A25

109 A51

109 A312

12 A35

12 A3

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C23C 11/14

C23C 11/08

G04B 37/00

G04B 19/12

C23C 15/00

明 細 書

発明の名称

時計用外装部品

特許請求の範囲

予め鹽化処理を施した部品の表面に、更に耐食性の優れた各種金属鹽化物層を形成せしめた、二重鹽化物層を有する時計用外装部品。

発明の詳細な説明

本発明は予め鹽化処理を施した部品の表面に、更に耐食性の優れた各種金属鹽化物層を形成せしめた、二重鹽化物層を有する時計用外装部品に係わるものである。付言すれば、二重鹽化物層のうち予め施す鹽化処理は、強度を目的とした深い鹽化物層を得るものであり、後から形成せしめる鹽化物層は、耐食性と裝飾性を目的としたもので、本発明はこの2つの鹽化物層を組み合わせる事により、従来では得られない硬質かつ有色にして、耐食性の優れた時計用外装部品を得る事に成功した

ものである。

今日、金属の表面に鹽化物層を形成せしめる方法としては、従来から用いられているガス鹽化法、塩浴鹽化法に加え、最近急速に注目を浴びてきたイオン鹽化法があり、更には鹽化物をスパッタリング、イオンプレーティング等の方法により、コーティングせしめるものまで種々の方法がその目的に応じて利用されている。

しかしこれらの鹽化処理法はいずれも一長一短があるため、このままだと時計用外装部品、特に時計用ケースに応用する事は極めて難しく、いまだに実用化されていないのが実状である。例えば時計用ケースの8割以上を占めるステンレスケースに、ガス鹽化法あるいは塩浴鹽化法を用いて直接鹽化処理を施したものは、100μ以上の深い鹽化物層を有し、強度特に硬度もHV1000以上と極めて高く、耐摩耗性は著しく向上するものの、時計用ケースの特性上最も重要な耐食性が処理前のステンレスケースに比較し著しく劣化するため、このままだと使用することは不可能である。一方化

合物層の性質を自由に變化しうる。しかも加熱処理を必要としないイオン窒化法あるいはイオン注入法、活性化反応性蒸着法等を用いて、あるいはスパッタリング、イオンブレーティング等の方法により耐食性の優れたTiやTi<sub>2</sub>等の窒化物層を形成せしめたステンレスケースについてみると、前述の方法の欠点であつた耐食性は解決されるものの、窒化物層が薄いため強い衝撃を受けるとその部分が陥没してしまふ等の欠点があり、該法もまたこのままでは使用することは極めて困難である。

このように従来の窒化法を単独で時計用外装部品に使用した場合はいずれも欠点があり、窒化処理の持つ優れた特性が充分生かされていないのが現状である。

本発明はこれらの欠点を解決するもので、強度を目的とした窒化法と耐食性及び装飾性を目的とした窒化法とを巧みに組み合せた二重窒化物層を形成せしめる事により、従来の欠点を補ひ且つ窒化処理の持つ優れた特性を充分に生かした、硬質かつ有色にして耐食性の優れた時計用外装部品を

る事に成功したものである。

次に本発明の特 である二重窒化物層について詳述すれば、先ずここで言う強度を目的とした窒化法とは、メッキにたとえれば密着性を良くするために行う下地メッキに相当するもので、100μ以上の深い窒化層とHV1000以上の極めて硬い窒化層を得ることを目的としたものであり、方法としてはガス窒化あるいは塩浴窒化等いずれの方法を用いても可能であるが、公害等の問題が表面化してきている今日、脱酸処理の心配のないガス窒化法を用いるのが効果的である。またケースに応用する場合はこの下地窒化処理とも言うべき処理を施した後、最終仕上げ研磨を施すと表面が100μ以上の深い窒化層でHV1000以上と極めて硬いため、従来のステンレスケースでは得られない、実に美麗な超硬質合金にも匹敵する研磨面を得る事ができる。

次に耐食性及び装飾性を目的とした窒化法について述べると、本発明で言う耐食性の優れた金属窒化物とは、Ti、Ta、Nb、Cr、Zr、Si

、Co、Al、Mo、B、V、Hf、W等の窒化物を指すもので、この窒化物層の製法としては、予め強度を目的とした窒化処理を施した部品の表面に、湿式メッキ、溶射、スパッタリング、イオンブレーティング、イオンビーム等目的に応じた各種の方法を用いて、Ti、Ta、Cr、Zr、Si等前述の耐食性金属の1種もしくは2種以上をコーティングせしめ、しかる後イオン窒化を施す事により、耐食性及び装飾性の優れた金属窒化物層を形成せしめてもよく、また予め窒化処理を施した部品の表面にTi、Nb、Ta、Nb、Cr、Nb、Zr、Nb、Si、Nb、Al、Nb等の窒化物をスパッタリング、イオンブレーティング、溶射等によりコーティングせしめ方法を用いても、硬質かつ有色にして耐食性の優れた窒化物層を得る事が可能である。

このようにして二重窒化物層を形成せしめた時計用ケースは表面から100μの深さにわたり、

極めて硬く、キズがつかないため、美麗な研磨光沢を半永久的に維持する事を可能ならしめたものである。

次に本発明に用いる素材について述べると、Al、Cr、Ti、Ta、V、Mo、Si、B、Zr等単金属もしくはこれらの金属の1種もしくは2種以上を含有する合金、つまり窒化の可能な材料であれば全て使用することが可能である。中でも本発明は時計用ケースの主流であるステンレスケースの表面窒化を可能ならしめたところに最大の効果を示すものである。

以下実施例により本発明の詳細を説明する。

#### 実施例1

B<sub>2</sub>B304で加工した最終仕上げ研磨前の時計用ケースに予めガス窒化法を用いて520℃×25時間の窒化処理を施し、硬さHV1000以上で深さ150μ以上の窒化物層を形成せしめた後、該ケースに最終仕上げ研磨を施し、超硬質合金にも匹敵する鏡面光沢を付与せしめる。

次に鏡面光沢を有する該ケースをイオンブレーティング装置にセットし、ガス圧 $2 \times 10^{-3}$  torr、印加電圧3kVでガンバードを行い、引き続きTaを電子銃にて蒸発させ、20分間イオンブレーティ

ングを施し3μのT<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層を形成せしめる。しかる後酸化炉内の雰囲気ガスに、H<sub>2</sub>を混入したH<sub>2</sub>ガス(1:1000)を用い、炉壁を陽極、ケースを陰極として1000Vの電圧を印加し、グロー放電を形成せしめることによつてイオン化された酸素をケース表面に衝突させ乍ら、500℃×0.5時間のイオン酸化を施す。

このようにして形成された二重酸化物層間の密着性は、相互間にも拡散があるため極めて強く、表面硬度もHV1500と超硬質合金にも匹敵するものとなり、しかも酸化膜層が150μと深い。衝撃に対しても脆殺することなく、初期の研磨光沢を半永久的に維持せしめるものとなつた。また耐食性についても表面に形成された酸化層の耐食性が優れているため、従来のステンレスケース素材と比較しても、何等遜色なかつた。

一方色調についても従来のケースでは得られない黒色系で質感のある製品となり、裝飾価値を尊ぶ現代の風潮に真に適合するものとなつた。

同様の方法でTi, Ta, Nb, Zr, Zr等

をコーティングせしめ、イオン酸化したものも硬質かつ有色にして耐食性の優れた製品となつた。  
実施例2

実施例1と同様に予め酸化処理を施し、鏡面研磨に仕上げたステンレスケースをイオンブレーティング内に挿入せしめ、ガス圧 $2 \times 10^{-2}$  Torr, 印加電圧3KVで250℃×10分間のボンバードを行い表面を清浄化する。次にH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を2:1とした混合ガスをガス導入口より入れ、ガス圧を $5 \times 10^{-2}$  Torrとし、印加電圧3KVで15分間Zrをイオンブレーティングせしめたところ、予め酸化層を形成せしめたケース表面に更に4μの耐食性の優れた酸化物層を形成せしめることができた。

このようにして形成せしめた酸化物層の硬さ、耐摩耗性、耐傷性等の各特性は、実施例1と同様従来のステンレスケース素材を遙かに凌駕するものであつた。Zrの代りにTi, Ta, Nb, Cr, Si等を用いても同様の効果を確認した。

### 実施例3

実施例1と同様に予め酸化処理を施し、鏡面研磨に仕上げたステンレスケースにRFスパッタ法( $10^{-2}$  Torr 1KV×10分)でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を3000Åの厚みにコーティングせしめる。

このようにして形成せしめたSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜は3000Åと極めて薄膜であるが、素地のステンレスケースが予め酸化処理を施すことにより、150μという深いしかも硬い酸化層を有しているため、強度についても何等問題はなかつた。またSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>以外AlN, BN, HfN, NbN, TaN, ZrN等の酸化物をスパッタリングせしめても、同様の卓抜した効果が認められた。

以上実施例では予めガス酸化法により酸化層を形成せしめたステンレスケースの表面に、更に各種耐食性の優れた金属をコーティングせしめ、しかる後イオン酸化したもの、あるいは酸素雰囲気中で各種耐食性の優れた金属をイオンブレーティングせしめる事により酸化物層を形成せしめたもの、更には耐食性の優れた酸化物をスパッタリン

グによりコーティングせしめたものについて述べたが、その他イオン注入法あるいは活性化反応性蒸着等を用いても同様の効果を得るものである。

このように本発明は二重酸化物層を形成せしめた事を特徴とする時計用外装部品に係わるものであり、酸化物層の形成方法を問わず、二重酸化物層を形成せしめたものであれば全て本発明を逸脱するものではない。

また本発明は、時計用外装部品以外、カメラ、コンピューター等をはじめとする精密小型部品から自動車部品に至るまで、更にはこれらの部品を加工するために使用するバイト、カッター、ドリル等の刃具類あるいはポンチ、型部品等の治工具等に利用してもよく、その応用範囲は極めて広く、産業諸般の進歩によつて技術革新の高まりつつある今日、その貢献するところは極めて大と考えらる。

以 上

代理人 桑 上

